

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-158422  
(43)Date of publication of application : 07.06.1994

---

(51)Int.Cl. D01F 6/54  
D01F 6/48

---

(21)Application number : 04-322634 (71)Applicant : KANEBO LTD  
(22)Date of filing : 06.11.1992 (72)Inventor : UENO AKIFUMI  
NAKAYAMA YASUAKI  
YOSHIMURA HIROKO

---

## (54) FLAME-RETARDANT ACRYLIC FIBER HAVING HIGH SHRINKAGE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a flame-retardant high-shrinkage acrylic synthetic fiber having extremely high shrinkage and excellent characteristic properties of flame-retardant acrylic synthetic fiber.

**CONSTITUTION:** The flame-retardant high-shrinkage acrylic fiber having a no-load dry-heat shrinkage of >20% at  $\geq 100^\circ\text{C}$  is composed of a polymer composition produced by mixing (I) 95-60 pts.wt. of a polymer consisting of  $\geq 40\text{wt.\%}$  of acrylonitrile, 20-54wt.% of a halogen-containing monomer and 0.5-6wt.% of a sulfonic acid-containing monomer with (II) 5-40wt.% of a polymer consisting of 20-60wt.% of acrylonitrile, 78-35wt.% of a (meth)acrylic acid ester and 2-5wt.% of a sulfonic acid-containing monomer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158422

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

D 0 1 F 6/54  
6/48

識別記号 庁内整理番号

F 7199-3B  
B 7199-3B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号

特願平4-322634

(22)出願日

平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 植野 彰文

山口県防府市鐘紡町4番1号

(72)発明者 中山 安明

大阪市都島区友渕町1丁目6番1-205号

(72)発明者 吉村 裕子

山口県防府市鐘紡町5番35号

(54)【発明の名称】 難燃アクリル系高収縮繊維

(57)【要約】

【目的】 非常に大きな収縮率を有しかつ難燃アクリル系合成繊維の本来有する優れた特性を兼ね備えた高収縮性の難燃アクリル系合成繊維を提供する。

【構成】 アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー20~54重量%、およびスルホン酸含有モノマー0.5~6重量%よりなる重合体(I)95~60重量部に対し、アクリロニトリル20~60重量%と(メタ)アクリル酸エステル78~35重量%およびスルホン酸含有モノマー2~5重量%よりなる重合体(II)5~40重量%を混合した重合体組成物よりなり、無荷重下、100°C以上での乾熱収縮率が20%を超える難燃アクリル系高収縮繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー20～54重量%、およびスルホン酸含有モノマー0.5～6重量%よりなる重合体(I) 95～60重量部に対し、アクリロニトリル20～60重量%と(メタ)アクリル酸エステル78～35重量%およびスルホン酸含有モノマー2～5重量%よりなる重合体(II) 5～40重量%を混合した重合体組成物よりも、無荷重下、100°C以上の乾熱収縮率が20%を超える難燃アクリル系高収縮繊維。

【請求項2】 ハロゲン含有モノマーが塩化ビニリデンおよび/または塩化ビニルである請求項1記載の繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた難燃性および高収縮性を有する難燃アクリル系合成繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 難燃アクリル系合成繊維は難燃性、自己消火性という性能上の大きな優位性のために建寝装、インテリア、衣料、産業資材とあらゆる分野に必要とされ、また住居空間の安全性の確保という社会的ニーズにもこたえうる繊維である。

【0003】 従来、難燃アクリル系繊維のほとんどがモダクリル系繊維であり、製品の腰感、バルキー性、ヘタリ等の性能において通常のポリアクリロニトリル系繊維に及ばず、上述した大きな期待、ニーズがあるにも関わらず量的には未だ充分使用されている状況ではない。

【0004】 そこで難燃アクリル系繊維製品において、上記欠点の改良の一方法として他の物的に優れた繊維、例えばナイロンやポリエステルやポリアクリロニトリル系繊維等を混紡して使用することが一般に行われているが、混紡により加工工程の増加や染色性の低下、風合いの変化、難燃性の低下等の不都合な点が新たに生じてくる。

【0005】 難燃アクリル系繊維単独での製品にバルキー性、腰感、およびヘタリ等の改良を行うためには同等の難燃性を有した収縮綿が必要である。更に近年、加工方法、加工技術の進歩や新商品開発の必要性により、レギュラー繊維に高収縮タイプの繊維を混合して特殊風合い糸、ハイバルキー糸、特殊バイル物や人工獣毛製品等が数多く作られるようになり、高度の収縮性を有した難燃アクリル系合成繊維の必要性は非常に高まっている。

【0006】 しかし、収縮率が少なくとも20%ありかつ充分な品質を備えた高収縮性難燃アクリル系合成繊維は、従来のレギュラーの難燃アクリル系合成繊維の組成では製造は難しい。これまで高収縮性の難燃アクリル系合成繊維に関する提案は殆どなされていない。これは实用に供している難燃アクリル系合成繊維の用途において高収縮性が必要なかったこと、およびそれ自体ある程度の収縮性は有していること、および繊維の耐熱性、形態

安定性が小さく、更に高度の収縮率を与えようすれば、耐熱性、形態安定性の大きな低下は言うまでもなく、製造工程での条件の困難さ、トラブルの増大等による生産性、品質の低下という製造上の問題や光沢、染色性、強度、柔軟性という重要な商品性能の低下がある等実用性に欠けていたためと思われる。

【0007】 特開昭55-168207号公報では、互いに非相溶のアクリロニトリル(以下ANと記す。)系重合体40～60重量部と難燃アクリル系重合体60～40重量部との混合物を紡糸することにより、20%以上好ましくは30%以上の収縮率を有する難燃アクリル系合成繊維を提示しているが、本発明者らの知見ではこういう大きな比率の混合重合体の紡糸では両者の相分離が極めて著しくなり、耐熱性の低下、ポイドの発生およびそれによる繊維の膠着の増大および操業性や染色性、強度と言った品質の低下をもたらし、実用的に使用し得る繊維は得られなかった。

【0008】 特公昭54-33291号公報や特公昭54-40655号公報には、ANと塩化ビニル、塩化ビニリデン(以下VDCと記す)、臭化ビニルまたは臭化ビニリデンより可塑性の高いハロゲン含有モノマーの3元あるいは4元共重合体を提示しているが、高度の収縮性、風合い、耐熱性を兼ね備えている繊維は得られていない。

【0009】 特開昭50-150111号公報では、難燃アクリル系重合体50～95重量部と非相溶のポリウレタン50～5重量部とによる高収縮性の難燃アクリル系合成繊維を提示しているが、ここで得られた繊維は添加したポリウレタン重合体のため繊維コストが高くなるばかりでなく、染色後の発色性および耐光性等が未だ満足される物ではなかった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べたように、これまで高度の収縮性を有し、且つ難燃アクリル系合成繊維の特徴である染色性、柔軟な感触および暖かで豊かな風合いを兼ね備えた高収縮性の難燃アクリル系合成繊維は得られていない。本発明者らは鋭意検討の結果、本発明に到達したものである。本発明の目的とするところは乾熱条件において非常に大きな収縮率を有し、かつ難燃アクリル系合成繊維の本来有する優れた特性を兼ね備えた高収縮性の難燃アクリル系合成繊維を提供するにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、AN40重量%以上と、ハロゲン含有モノマー20～54重量%、およびスルホン酸含有モノマー0.5～6重量%よりなる重合体(I) 95～60重量部に対し、AN20～60重量%と(メタ)アクリル酸エステル78～35重量%およびスルホン酸含有モノマー2～5重量%よりなる重合体(II) 5～40重量%を混合した重合体組

成物よりなり、無荷重下、100°C以上での乾熱収縮率が20%を超える難燃アクリル系高収縮繊維である。

【0012】本発明の重合体(I)において、ハロゲン含有モノマーは塩化ビニル、VDC、臭化ビニル、臭化ビニリデン等が一般的なものであるが、取扱性、難燃アクリル系重合体の品質等を考慮するとVDCもしくは塩化ビニルを主体とするものが好ましい。またハロゲン含有モノマーが20重量%未満では優れた難燃性は得られず、一方、54重量%を超えると得られた繊維の耐熱性、強度等の品質が低下するばかりか、難燃性も飽和に達し経済的でない。従ってハロゲン含有モノマーの量が20~54重量%、好ましくは25~50重量%の範囲が操業性の点、品質の点、コストの点で好ましい。

【0013】本発明に於て、スルホン酸含有モノマーとしては、アリルスルホン酸ナトリウム(以下SASと記す。)、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(以下SAMと記す。)等が挙げられる。また、本発明において、(メタ)アクリル酸エチルとしては、アクリル酸メチル(以下MAと記す。)、アクリル酸ブチル(以下BAと記す。)、メタクリル酸メチル(以下MMAと記す。)等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0014】重合体(I)にこれらスルホン酸含有モノマーを0.5~6重量%、好ましくは1~4重量%含有させると、染色性の改良、紡糸時の凝固性の大幅な改良、乾燥緻密化時の大幅な改良および促進が可能であり、良好な光沢と染色性を有する繊維が得られるのである。

【0015】本発明に於て重合体(II)の中のANおよび(メタ)アクリル酸エチルの含有率は、AN20~60重量%と(メタ)アクリル酸エチル78~35重量%である。AN20重量%未満および(メタ)アクリル酸エチルが78重量%を超えると、得られた重合体の耐熱性が不良で、ブレンドして紡糸した繊維の膠着が多くなる。一方ANが60重量%を超えて、且つ(メタ)アクリル酸エチル35重量%未満では、ブレンドして紡糸した繊維の収縮率が低くなるばかりでなく相分離のためボイドの発生、操業性や染色性、強度といった品質の低下が起こる。

【0016】重合体(II)中にも、スルホン酸含有モノマーを含有させた方が紡糸時の凝固性および得られた繊維の光沢、染色性においてより好ましい。重合体(II)中のスルホン酸含有モノマーとしては前記重合体(I)中のスルホン酸含有モノマー同様なものが挙げられ、重合体(I)と重合体(II)のスルホン酸含有モノマーは同一または2種以上組合せ可能である。

【0017】重合体(II)中のスルホン酸含有モノマーは2~5重量%である。スルホン酸含有モノマーが5重量%を超えると、ブレンドして紡糸した際に凝固浴に溶

出するポリマーが多くなると共に、得られた繊維の染色性に他の通常のアクリル系合成繊維、難燃アクリル系合成繊維と大きな差が生じ、混紡使用した場合にちらつき等の原因となる。

【0018】重合体(II)は重合体(I)にブレンドしたときに実質的に相分離が観察されない重合組成であることが望ましい。本発明において重合体(I)に対する重合体(II)の混合割合は5~40重量部、好ましくは7~30重量部である。重合体(II)が5重量部未満では、得られた繊維の収縮率が充分でない。また40重量部を超えると、紡糸した繊維の膠着が多くなると共に、得られた繊維の耐熱性が悪くなる。

【0019】本発明の繊維は、100°C以上の乾熱条件に3分以上さらすことによって容易に収縮するが、この際の収縮率は20%以上あることが必要であり、好ましくは30%以上である。収縮率が20%未満では前述した高収縮繊維としての性能が充分でなく、また製品品質も充分でない。

【0020】以上のように、重合体(I)に実質的に相溶性である重合体(II)を所定量混合使用することにより、初めて高度の収縮性を有し、且つ良好な耐熱性や強度を有する難燃アクリル系合成繊維を得ることが出来るのである。

【0021】次に本発明繊維の製造方法の一例を挙げてさらに詳しく説明する。重合体(I)の製造は、AN40重量%以上とハロゲン含有モノマー20~54重量%および0.5~6重量%のスルホン酸含有モノマーを水系乳化重合または、溶液重合という公知の方法にて重合し、残存モノマーを除去後、紡糸溶剤へ溶解あるいはそのまま紡糸原液とする工程が一般的であるが、以下の実施例に示した工程にて重合した重合体が紡糸時のボイドの生成が少なく染色後の光沢が失われないので好ましい。

【0022】重合体(I)は塩化ビニル、VDC、あるいは臭化ビニルまたはそれらの混合物からなるハロゲン含有モノマー20~54重量%とANと少量の例えば0.5~6重量%のSAS、スチレンスルホン酸ナトリウム、あるいはSAM等の染色性改良モノマーをジメチルホルムアミド(以下DMFと記す。)、ジメチルスルホキシド、あるいはジメチルアセトアミド等の有機溶媒中にアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等の重合開始剤を用い重合させる。

【0023】特に好ましくは、アリルスルホン酸ナトリウム5~40重量%、AN10~85重量%、ハロゲン含有モノマー10~50重量%の組成を有する重合体をDMF中に上記重合方法で重合し、その重合体を含有したDMF溶液中に更にハロゲン含有モノマー20~60重量%およびANおよび必要ならばSASを着色防止剤等ほかの添加剤の存在下で重合させる。ハロゲン含有モノマーの量が少ないと難燃性が充分でなく、また多

すきると難燃性が飽和に達し経済的でないばかりか繊維の物性にも問題を生じる。

【0024】得られた重合ドープ中の未反応モノマーの除去をロータリーエバボレーター、あるいは回転薄膜式蒸発機を用いてなるべく低温にて行い、その後重合体濃度を20～30%に調整し、添加剤の添加等を行い重合体(I)の紡糸原液を得る。

【0025】一方、重合体(II)はAN20～60重量%、(メタ)アクリル酸エステル78～35重量%、およびスルホン酸含有モノマー2～5重量%の重合体を水系乳化重合または溶液重合という公知の方法にて重合し、残存モノマーを除去後、紡糸溶剤へ溶解あるいはそのまま重合体(II)の濃度を20～30重量%に調整し紡糸原液とする。

【0026】ついで、重合体(I)と(II)の溶液を混合して、紡糸原液を得る。紡糸原液は通常の紡糸口金より凝固浴中へ紡出される。凝固浴は溶剤回収のコスト、および回収プロセスの簡略化のために紡糸原液の有機溶剤と同じ有機溶剤の水溶液とするのが好ましく、紡出方法についてはあらゆる公知の湿式の紡糸方法が適用可能である。

【0027】紡糸原液を凝固浴中で紡出し、凝固糸状は通常溶剤濃度の順次低下する数値の紡糸浴を通じて紡糸延伸を受ける。紡糸延伸倍率は通常3倍以上で行なうが、よりよい乾熱収縮率を有する繊維を得るために4倍以上、5倍以下の倍率で行なうことが好ましい。5倍を超えて紡糸は可能であるが12倍を超えるような紡糸を行うと繊維の乾熱収縮率が低下するばかりでなく糸質にも悪影響を及ぼす。紡糸延伸後60℃以上の水洗槽にて水洗し、前オイル付着後ホットローラー型および/または熱風乾燥機にて乾燥、焼きつぶしを受ける。

【0028】通常のレギュラーアクリル繊維では乾燥前に一次延伸を行う方法が多く用いられているが、高収縮繊維の製造においては、乾燥後に一次延伸を行った方が収縮性能、繊維の光沢や染色性という点でより効果的である。

【0029】一次延伸は湿熱60～120℃、好ましくは80～100℃で行う。低温での延伸は望む倍率が得られず、高温で延伸を行なうと繊維間の膠着、繊維の硬化等、操業性に影響を及ぼす。倍率は重合体(I)中のハロゲン含有モノマーの量、および繊維中の重合体(II)の含有率によって異なるが、収縮性能、強度、光沢、染色性と言った繊維性能、および操業性、生産性等より過延伸領域にはいる直前の延伸倍率で行なう方がよい。

【0030】一次延伸倍率と繊維性能(ここでは収縮率)との関係を見ると、延伸倍率の低いところでは延伸倍率の増加と共に収縮率も増大して行くが、延伸倍率がある程度以上になると、収縮率が飽和に達したり、あるいは逆に延伸倍率の低下が生じる。この延伸倍率以上を

過延伸領域と呼ぶ。この過延伸領域では収縮率の飽和および低下はもちろんあるが、繊維の強伸度の低下、染色性の低下、单糸切れ等の欠点が発生して来る。

【0031】その後、引続き湿熱により繊維を収縮させる。温度は湿熱80℃～130℃、好ましくは90℃～115℃で行なう。低温での収縮では望む収縮率が得られない。高温での収縮では繊維間の膠着が激しく繊維物性、操業性に深刻な影響を及ぼす。収縮率は重合体(I)のハロゲン含有モノマーの量および繊維中の重合体(II)の含有率によって異なって来るが収縮性能、繊維性能および操業性、生産性等を考慮すると0.7～0.95倍程度が好ましい。

【0032】この湿熱収縮後、繊維に後オイル付着を行い、乾熱延伸を行う。延伸時の温度は80～140℃、好ましくは90～110℃で行なう。延伸温度が低すぎると延伸倍率が充分でなく、低倍率で繊維に白化・单糸切れ等の不都合が生じる。逆に延伸温度が高すぎると単繊維間の膠着、熱による黄変等が見られる他、乾熱収縮性能に悪影響を及ぼす。乾熱延伸を行った繊維は引き続いて機械クリンプの付与を行い、100℃好ましくは80℃以下の温度で収縮が生じないよう乾燥し製品とする。

### 【0033】

【実施例】次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。実施例中の部、%は特に断わらない限り重量部、重量%を示す。収縮率の測定は次のようにして行った。乾熱延伸済みの繊維(長さL<sub>0</sub>)を循環式の熱風乾燥機内に5分間放置して、その後再び繊維長Lを測定して次の式より乾熱収縮率を求めた。

$$(乾熱収縮率) = (L_0 - L) / L_0 \times 100$$

【0034】難燃性は限界酸素指数(LOI)で表した。LOIの測定は繊維を51mmの繊維長にカットし、ハンドカードで開綿後、約0.5gの綿を取り、これを25cmの長さに均一に伸ばし、加燃機にて40回の燃りを掛けて2つ折りにして燃り棒をつくる。窒素ガスと酸素ガスの混合気体中に燃り棒の上端に接炎し、試料が5cmだけ燃焼する際の混合気体中の酸素濃度を表す。

### 【0035】実施例1～6、比較例1、2

AN/VDC/SAS=50/30/20の組成を有する重合体をDMF中にアゾビスジメチルバレロニトリルを開始剤としてオートクレーブ中で重合した。この重合体10部とAN28部、VDC22部とをDMF50部に溶解後着防剤を少量添加し、アゾビスジメチルバレロニトリルを開始剤に用いオートクレーブ中に9時間重合させ、AN/VDC/SAS=55.0/40.0/5.0の組成を有する難燃アクリル系重合体を得た。重合溶液はロータリーエバボレーターにより真空蒸発させて未反応モノマーの除去を行い、その後水/DMF混合溶液を添加し、重合体濃度24.0%の難燃アクリル

重合体(I)の溶液を得た。

【0036】次にAN/MA/SAM=50/48/2に着色防止剤とアゾビスイソブチロニトリルを加えてオートクレーブ中で重合を行なった。重合溶液をロータリーエバボレーターにより真空蒸発させて未反応モノマーの除去を行い重合体(II)を得た。

【0037】重合体(I)の紡糸原液に重合体(II)の溶液を各々の重合体の重量比が表1に示す比率になるよう混合し、紡糸原液を得た。紡糸原液は口径0.06m、孔数2000個の紡糸口金よりDMF/水=57/\*10

\*43、18°Cの凝固浴中へ紡糸された。紡出された糸条は通常の方法にて紡糸延伸を行い、水洗で脱溶剤を行った後、130°Cのホットローラーで乾燥緻密化した。一次延伸は湿熱95~100°Cにて1.3倍行い、引続き105~110°Cで0.8倍に収縮させた。後オイル付着後の繊維を乾燥させて110°Cにて乾熱延伸を表1の様な倍率で行い、前述の方法により110°Cでの乾熱収縮率を測定した。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

製造条件		結果			備考	
繊維組成		延伸倍率	収縮率 (%)	LOI		
重合体(I)	重合体(II)					
100	0	1.3	14	29	比較例1	
95	5	1.4	21	29	実施例1	
90	10	1.4	23	29	" 2	
85	15	1.45	26	28	" 3	
80	20	1.45	28	28	" 4	
70	30	1.5	33	28	" 5	
60	40	1.5	38	27	" 6	
50	50	1.55	45	27	膠着大 比較例2	

【0039】実施例7~10、比較例3~5

先の実施例で使用したものと同様の重合体(I)の紡糸原液に表2に示すようなさまざまの割合でAN/MA/SAMを重合させた重合体(II)を混合して紡糸原液とした。この紡糸原液を先の実施例と同様の操作によって

乾熱収縮繊維を製造し、110°Cでの乾熱収縮率を測定した。

【0040】

【表2】

重合体 (II) 組成	結 果				備考
	延伸倍率	収縮率 (%)	L.O.I	染色性	
AN/MA/SAM=7.0/2.9/1	1.35	2.1	2.7	×	比較例3
AN/MA/SAM=1.5/8.5/0	1.75	3.1	2.7	×	比較例4
AN/MA/SAS=2.5/7.0/5	1.6	3.0	2.7	○	実施例7
AN/BA/SAM=5.0/4.8/2	1.45	2.8	2.8	○	” 8
AN/BA/SAM=6.0/3.5/5	1.45	2.7	2.8	△	” 9
AN/MMA/SAS=4.5/4.5/1.0	1.45	2.7	2.8	×	比較例5
AN/MMA/SAS=3.0/6.8/2	1.5	2.9	2.7	○	実施例10

## 【0041】

【発明の効果】本発明繊維は、高度の難燃性はもちろんであるが、非常に高い収縮率を有し、かつ繊維の強度も充分でありかつ形態安定性が優れている。また20%を超える高い収縮率においても繊維の硬化や脆化がみられず、従来の高収縮繊維と比較して優れた物性を有する。

40 従って本発明繊維は、高度の難燃性をバルキー性、良好な風合い、染色性などが要求される毛布、シーツ、ベッドカバー、カーペット、カーテン、ハイバイル等の寝装インテリア用途および安全性と着心地が要求される小児用、老人用の衣服、特にパジャマなどにおいて充分にその性能を発揮できるものである。